Über eine neue

Synthese des Hydrocumarons

und einiger seiner Homologen sowie des α-Methylpyrrolidins.

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Friedrich Göhl

aus Berlin.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

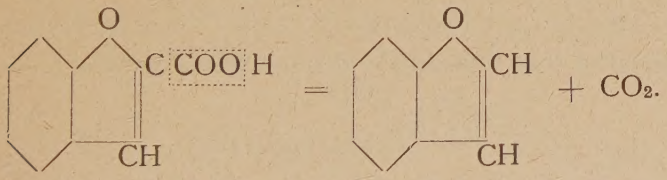
1903.

Ref.: Herr Prof. Dr. Stoermer.

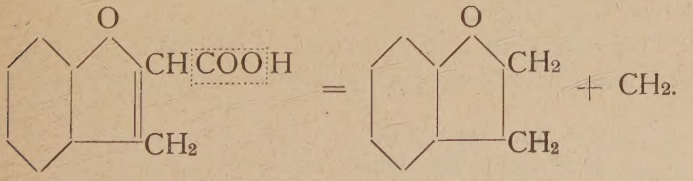
Meinem Vater.

Einleitung.

Das Hydrocumaron war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Fittig und Ebert[1] versuchten 1883 das Cumaron mit Wasserstoff zu verbinden. Sie benutzten hierzu Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, erhielten jedoch nicht das gewünschte Hydrocumaron. Auch Versuche, aus der Hydrocumarilsäure zum Hydrocumaron zu gelangen, verliefen resultatlos. Das Cumaron war von denselben Autoren[2] durch Glühen eines Gemisches der Cumarilsäure mit Kalk erhalten.



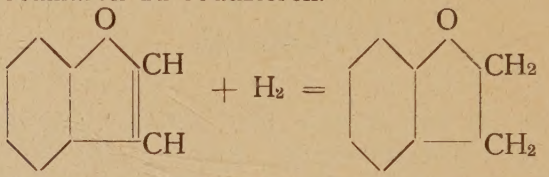
Dieser Reaktion entsprechend, hätte die Hydrocumarilsäure beim Erhitzen mit Kalk das Hydrocumaron liefern müssen.



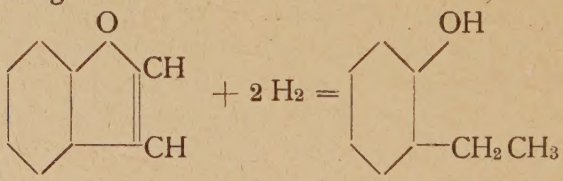
1) 2) Ann. 216, 168 (1883).

Im Jahre 1884 wurden von Fittig[1] neue Versuche zur Reduktion des Cumarons mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung angestellt, jedoch ohne Erfolg.

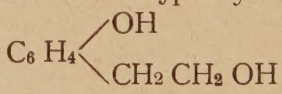
Erst den Bemühungen von H. Alexander[2] gelang es, das Cumaron unter Anwendung von Natriummetall in absolut alkoholischer Lösung zum Hydrocumaron zu reduzieren.



Gleichzeitig bildete sich durch Aufspaltung des Cumaronringes das o. Äthylphenol nach folgender Gleichung:



Stoermer und Kahlert[1] erhielten Hydrocumaron aus dem Orthooxyphenyläthylalkohol



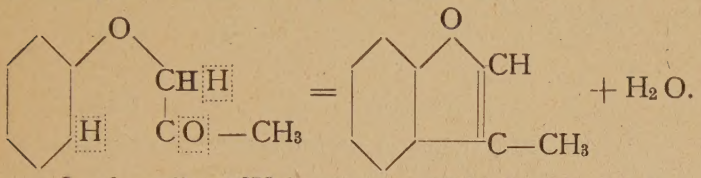
indem dieselben den Alkohol mit Bromwasserstoff sättigten und das bromierte Produkt mit Natronlauge behandelten; das Hydrocumaron schied sich in Form von Öltropfen ab.

In der Cumaronreihe sind durch Wasser resp. Alkohol-Entziehung eine grössere Anzahl Synthesen

---

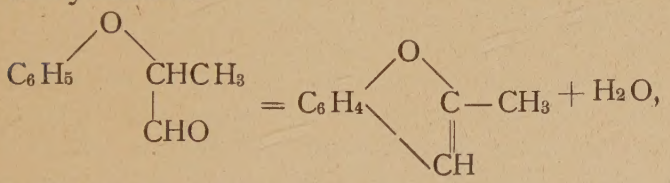
1) Ann. 226, 354 (1884).
2) Ber. XXV, 2409 (1892).
3) B. Kahlert, Inaug.-Diss., Rostock, pag. 38. Ber. XXXIV, 1810 (1901).

neuer Cumarone erreicht worden. R. Stoermer[1] hatte gefunden, dass das Phenoxylaceton mittelst gekühlter konzentrierter Schwefelsäure sich zum β Methylcumaron kondensieren lässt:

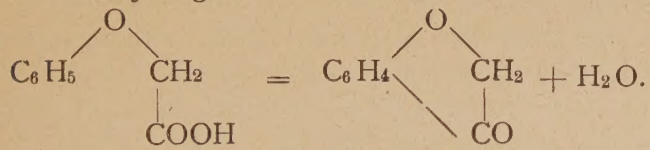


In derselben Weise lassen sich die Homologen des Phenoxyacetons und das Phenoxymethyläthylketon[2] in substituierte Cumarone überführen. Ausser den phenoxylierten Ketonen konnten dann auch die entsprechenden Aldehyde und Säuren in Cumarone und Derivate davon übergeführt werden.

Z. B. gab der α Phenoxylpropionaldehyd[3] das α Methylcumaron:



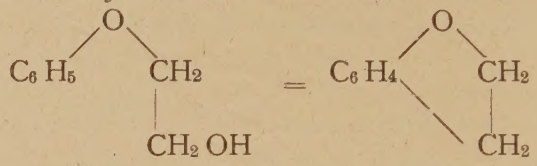
die Phenoxyessigsäure[4] das Cumaranon:



Diese Ergebnisse legten den Gedanken nahe, dass auch die Phenoxyderivate von Alkoholen der gleichen Kondensation zugänglich sein würden und zu hydrierten Cumaronen (Cumaranen) führen möchten.

1) Ber. XXVIII, 1254 (1895).
2) M. Claass, Inaug.-Diss. Rostock 1902, pag. 70.
3) Ann. 312, 272 (1900).
4) Ber. XXXIII, 3177 (1900).

Zu diesem Zwecke stellte ich mir den Alkohol $C_6H_5OCH_2CH_2OH$ dar, der mit Kondensationsmitteln das Hydrocumaron hätte liefern müssen:



Gleichzeitig wurden verschiedene Versuche angestellt, aus dem β Bromäthylenphenyläther mit Hilfe von $AlCl_3$ teils in der Wärme teils in der Kälte (nach den Angaben von Verley[1] zum Hydrocumaron zu gelangen, jedoch ohne Erfolg.

Desgleichen lieferten die Kondensationsversuche mit dem obigen Äthylenglycolphenyläther

$$C_6H_5OCH_2CH_2OH$$

kein Hydrocumaron, obgleich die Versuche mit den gebräuchlichsten wasserentziehenden Mitteln, z. B. konz. Schwefelsäure, Chlorzink, Chlorzink und Eisessig, Phosphorsäureanhydrid und entwässerter Oxalsäure angestellt wurden. Es hatte eine Spaltung des Moleküls stattgefunden, das Phenol wurde in Freiheit gesetzt und konnte deutlich nachgewiesen werden.

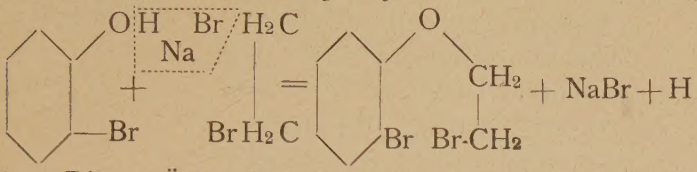
Die gleichen Versuche beim β Bromäthylennaphtyläther und dem hieraus hergestellten β Naphtyläther des Äthylenglycols blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Erst die Anwendung der Fittig'schen Synthese auf die Umsetzungsprodukte von Äthylenbromid und orthohalogensubstituierten Phenolsalzen ermöglichte eine neue Synthese des Hydrocumarons und einiger homologer Hydrocumarone.

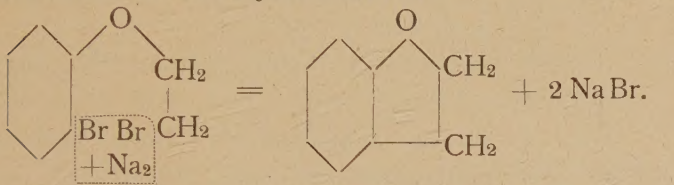
Nehmen wir das Orthobromphenol als typisches Beispiel, so war der Vorgang folgender: Orthobrom-

1) Centralblatt 1897 II 1171.

phenol gibt mit Natrium und Äthylenbromid den β Bromäthylenorthobromphenyläther



Dieser Äther liefert durch längeres Stehen mit Natriummetall das Hydrocumaron:



Die Ausbeuten sind zufriedenstellend und nehmen mit der Anzahl der Methylgruppen zu. Die Bromverbindungen sind zu bevorzugen, bei Orthochlorphenol erfolgt die Reaktion nur träge und liefert schlechte Ausbeuten.

Die weitere Untersuchung des Bromäthylenphenyläthers führte dann zum salzsauren δ Chloramylamin und zur Synthese des α Methylpyrrolidins.

Halogenisierte Amine sind in grösserer Anzahl schon längere Zeit bekannt, vergl. S Gabriel und Th. Posner[1] „Kenntnis der halogenisierten Amine".

Es sind folgende dargestellt worden:

β Jodäthylamin. (Gabriel)[2]

β Bromäthylamin. (Gabriel)[3]

β Chloräthylamin. (S. Gabriel und Weiner)[4]
Seitz[5]

1) Ber. XXVII, 3509 (1894).
2) Ber. XXI, 1055 (1888).
3) Ber. XXI, 567, 1054 (1888).
4) Ber. XXI, 573.
5) Ber. XXIV, 2626 (1891)

β Brompropylamin. (Elfeldt)[1]
γ Brompropylamin.
γ Chlorphropylamin. } (Gabriel und Weiner)[2]
δ Chlorbutylamin. (Gabriel.)[3]
ε Chloramylamin.[4]
ε Bromamylamin. (Blank)[5]
β Brombutylamin. (Bookmann)[6]
γ Chlorbutylamin. (Bookmann)[7]
β-n- Propyl ε chlor n. amylamin. (Darnell Granger)[8]
Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin. (Merling)[9]
β Methyl ε chloramylamin. (Funk)[10].

Mehrere dieser halogenisierten Amine wurden auf ihr Verhalten gegen Kalilauge untersucht und lieferten sehr leicht stickstoffhaltige Ringe, Abkömmlinge des Piperidins und Pipecolins.

So erhielt Gabriel[11] aus dem Chlorbutylamin das Pyrrolidin:

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2\,Cl \\ CH_2 - CH_2 - NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH$$

Desgleichen aus dem ε Chloramylamin das Piperidin:[12]

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2\,Cl \\ CH_2 - CH_2\,NH\,H \end{matrix} + KOH =$$

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH + KCl + H_2O$$

---

1) Ber. XXI, 2675 (1888); XXIV, 3220 (1891).
2) Ber. XXI, 2675 (1888).
3) Ber. XXIV, 3232 (1891).
4) Ber. XXV, 421 (1892).
5) Ber. XXV, 3047 (1892).
6) Ber. XXVIII, 3115 (1895).
7) Ber. XXVIII, 3120.
8) Ber. XXVIII, 1197.
9) Ann. 264, 327 (1891); Ber. XXIV, Ref. 753 (1891).
10) Ber. XXVI, 2573 (1893).
11) Gabriel, Ber. XXIV, 3232 (1891).
12) Gabriel, Ber. XXV, 415 (1892).

Ferner stellte Funk[1] aus β Methyl ε chloramylamin das β Pipecolin her:

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2Cl \\ CH(CH_3) - CH_2 \end{cases} \begin{matrix} NH_2 \\ \diagup \end{matrix} \overset{+KOH}{=}$$

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH(CH_3)\,CH_2 \end{cases} > NH + KCl + H_2O.$$

Darnell Granger[2] erhielt aus dem β Propyl ε chloramylamin das β Propylpiperidin:

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2Cl \\ CH(C_3H_7) - CH_2\,NH_2 \end{cases} + KOH =$$

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH(C_3H_7) - CH_2 \end{cases} > NH + KCl + H_2O.$$

Zu den oben erwähnten halogenisierten Aminen gesellt sich das in folgender Arbeit beschriebene δ Chloramylamin. Die Gewinnung dieses Amins soll im Folgenden zur besseren Übersicht kurz in Gleichungen ausgedrückt werden. Der β Bromäthylenphenyläther liefert mit Natracetessigester den Phenoxäthylacetessigester.

I. $C_6H_5OCH_2CH_2B_7 + CH_3COCHNaCOOC_2H_5 =$
$C_6H_5OCH_2CH_2CH(COOC_2H_5)CO.CH_3 + NaBr.$

Dieser Ester gibt, mit verdünnter KOH gespalten, das Phenopypropylmethylketon:

II. $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CO\,CH_3.$

Das Oxim dieses Ketons:

III. $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2C \begin{matrix} NOH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CH_3 \end{matrix}$

liefert durch Reduktion das δ Phenoxyamylamin:

IV. $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$

und dieses durch Abspaltung von Phenol mit Hilfe von rauchender Salzsäure das δ Chloramylamin:

1) Ber. XXVI, 2568 (1893).
2) Ber. XXVIII, 1197 (1895).

V. $C_6 H_5 O \mid CH_2 CH_2 CH_2 CH (NH_2) CH_3$
$+ H \mid Cl$
$= C_6 H_5 OH + CH_2 Cl CH_2 CH_2 CH (NH_2) CH_3$.

Nach den angeführten Beispielen musste dieses δ Chloramylamin mit Kalilauge das α Methylpyrrolidin liefern, was in der Tat der Fall war.

Das α Methylpyrrolidin ist schon früher auf zwei verschiedene Weisen erhalten worden. Tafel[1] gewann das Oxymethylpyrrolidin aus der γ Amidovaleriansäure durch Wasseraustritt und reduzierte das Oxymethylpyrrolidin zu α Methylpyrrolidin.

Ladenburg[2] erhielt α Methylpyrrolidin aus Dimethylpyrrolidin, indem er das salzsaure Salz des letzteren auf 220° erhitzte und über dieses Salz einen getrockneten Salzsäurestrom leitete. Unter Abspaltung von Chlormethyl bildete sich α Methylpyrrolidin.

Das aus dem δ Chloramylamin hergestellte α Methylpyrrolidin stimmte im Siedepunkte und in den physiologischen Erscheinungen (unangenehmer Geruch, der Übelkeit hervorruft) überein. Jedoch zeigten das Platin- und das Golddoppelsalz einige Abweichungen.

Für das Platindoppelsalz gibt Tafel[3] keinen Schmelzpunkt an, Ladenburg[4] findet ihn bei 172—173°. Das von mir hergestellte schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Das Goldsalz hat bei Tafel die abnorme Zusammensetzung

$(C_5 H_{11} NHCl)_2 Au Cl_3$

und Schmelzpunkt 140—144°. Ladenburg's Goldsalz mit der Formel $C_5 H_{11} N . HCl Au Cl_3$ schmilzt bei 212°, das meinige bei 157—158°.

1) Ber. XX, 250 (1887).
2) Ann. 279, 354 (1894).
3) Ber. XXII, 1865 (1889).
4) Ann. 279, 354 (1894).

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde das erhaltene α Methylpyrrolidin mittelst Benzolsulfochlorid in das Sulfamid übergeführt. Da dieses in Alkali unlöslich war, musste ein sekundäres Amin, also eine NH Gruppe, vorliegen. Aus dem Sulfamid wurde das α Methylpyrrolidin regeneriert und lieferte dann das gleiche Platindoppelsalz mit dem Schmelzpunkt 199°.

Experimenteller Teil.

β-Bromäthylenphenyläther

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 Br$.

wurde zuerst nach den Angaben von A. Weddige[1] aus Phenol, Natriumalkoholat und Äthylenbromid hergestellt. Bei der Anwendung äquimolekularer Mengen Phenolnatrium und Äthylenbromid wird die Ausbeute sehr verringert durch die gleichzeitige Bildung von Glycoldiphenyläther

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 OC_6 N_5$.

Bei wiederholten Versuchen zeigte es sich, dass ein Überschuss von Äthylenbromid, z. B. die doppelte Menge die Ausbeute an β Bromäthylenphenyläther bedeutend verbesserte, während sich die Bildung des Nebenproduktes auf ein Minimum reduzierte. Dementsprechend wurde der β Bromäthylenphenyläther nach folgender Vorschrift hergestellt:

25 g Natriummetall wurden in ca. 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 100 g Phenol und 400 g Äthylenbromid vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das vom Alkohol durch Destillation befreite Produkt wurde zur Entfernung von unzersetztem Phenol erst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert.

1) J. pr. Chemie [2] 24, 241 (1881).

Der β Bromäthylenphenyläther ging hierbei zuerst über und wurde durch wiederholte Wasserdampfdestillation gereinigt.

Bei weitem leichter erfolgte die Trennung vom Diphenylglycoläther durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Der β Bromäthylenphenyläther ging bei 27 mm Druck bei 127° über, während das Nebenprodukt als weit höher siedender Körper zurückblieb. Von dem stets anhaftenden Äthylenbromid wurde der Phenyläther durch Streichen auf Tonteller befreit. Er ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmelzpunkt 35°.

Die Schmelzpunkte des β Bromäthylenphenyläthers sind in der Literatur sehr verschieden angegeben, z. B. fand ihn A. Weddige[1] bei 39°, E. Harworth und W. H. Perkin jr.[2] bei 32° und Bentley, Harworth und Perkin jr.[3] bei 35°.

Zur Kontrolle wurde eine Brombestimmung gemacht.

0,2027 g Substanz lieferten 0,1888 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_9 OBr$:	
Br. = 39,8 %	39,64 %.

Acetat des Äthylenglycolphenyläthers.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 OCO CH_3$.

20 g β Bromäthylenphenyläther werden mit 10 g frisch geschmolzenem, fein pulverisiertem Kaliumacetat und 4 g Eisessig drei Stunden am Rückfluss-

1) J. p. Chemie [2] 24, 241 (1881).
2) Centralblatt 1895 (I) 825.
3) Soc. chem. (1896) 69, 165.

kühler auf dem Sandbade erhitzt. Dann verbindet man die Kolben durch ein kurzes Knierohr mit einem absteigenden Kühler und destilliert das Reaktionsprodukt vorsichtig ab. Das Destillat wird dann nochmals mit 20 g Bromäthylenphenyläther und 10 g Kaliumacetat vier Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt.

Das entstandene Acetat wird abdestilliert und unter Anwendung eines Hempel'schen Aufsatzes wiederholt fraktioniert. Es siedet bei 242 –244° und bildet eine schwach aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit.

Analyse:

0,1634 g Substanz lieferten 0,3984 g Kohlensäure und 0,1010 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10} H_{12} O_3$:	
C = 66,63 %	66,49 %
H = 6,7 „	6,91 „

Der gleiche Körper ist bereits von E. Roithner[1] aus dem Phenylglycoläther durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° erhalten worden.

Äthylenglycolphenyläther.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 OH$.

Zur Verseifung des Acetates wurde dasselbe mit scharf getrocknetem, frisch gelöschtem Kalk ungefähr vier Stunden auf 170—175° erhitzt. Der entstandene Glycolphenyläther wurde durch Destillation im Vakuum gewonnen. Nach mehrmaligem Fraktionieren siedet der Äther bei 237—238°. Farblose, scharf schmeckende Flüssigkeit, löslich in Äther und mit Wasserdämpfen flüchtig.

1) Monatsh. d. Chem., XV 675 (1894).

Analyse:

0,1726 g Substanz lieferten 0,4397 g Kohlensäure und 0,1134 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_{10} O_2$:	
C = 69,56 %	69,48 %
H = 7,24 „	7,35 „

Dieser Äthylenglycolphenyläther ist einerseits von E. Harworth und W. H. Perkin jr.[1] aus Glycolchlorhydrin und Natriumphenolat, andererseits von Ernst Roithner[2] aus Äthylenoxyd und Phenol erhalten worden. In beiden Fällen wird der Siedepunkt mit 237° angegeben. Der von mir hergestellte Äthylenglycolphenyläther ist demnach mit den vorher erwähnten Produkten identisch.

Versuche, den Äthylenglycolphenyläther durch Entziehung von Wasser in das Hydrocumaron überzuführen.

2 g Äthylenglycolphenyläther wurden mit ca. 10 ccm konz. Schwefelsäure erwärmt. Unter Entwickelung von schwefliger Säure färbte sich die Mischung bräunlich, mit Wasserdämpfen destilliert, ging das Ausgangsmaterial unverändert über.

Eine weitere Probe wurde mit 33⅓ % Chlorzinkeisessiglösung erhitzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ein Teil des Destillates war in Natronlauge löslich und gab deutliche Phenolreaktionen: der ungelöste Teil wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand erwies sich nach Entfernung des Äthers als unzersetztes Ausgangsmaterial

1) Centralblatt 1895 I 825.
2) Monatsh. d. Ch. XV 675 (1894).

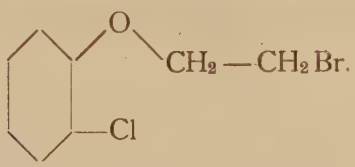
Versuche mit der dreifachen Menge reinen Chlorzinks lieferten ebenfalls nur Phenol neben unverändertem Glycolphenyläther.

Mit Phosphorsäureanhydrid wurden mehrere Versuche unternommen.

Zuerst wurde der Phenyläther mit wasserfreiem Benzol verdünnt und mit P_2O_5 längere Zeit gekocht, wobei keine Reaktion eintrat. Bei Erwärmung des unverdünnten Präparates mit P_2O_5 färbte sich die Masse dunkelbraun, jedoch liess sich neben unzersetztem Ausgangsmaterial nur Phenol nachweisen.

Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure lieferte gleichfalls nur negative Resultate.

β-Bromäthylenorthochlorphenyläther.



Das hierzu erforderliche Orthochlorphenol wurde aus Orthochloranilin durch Diazotierung und Erhitzung der Diazoverbindung erhalten Da das Phenol mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, wurde es auf diese Weise von den bei der Zersetzung der Diazoverbindung gebildeten teerigen Bestandteilen getrennt. Dieses chemisch reine Orthochlorphenol wurde mit den berechneten Mengen Natriumalkoholat und mit einem Überschuss von Ätylenbromid in alkoholischer Lösung fünf Stunden gekocht. Der entstandene Orthochlorphenyl β bromäthylenäther wurde nach der beim β Bromäthylenorthobromphenyläther angegebenen Vorschrift gereinigt und isoliert.

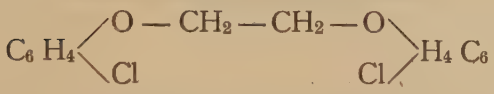
Ausbeute bis zu 35 %. Farbloses Öl, Siedepunkt bei 13 mm Druck 140—142°.

Analyse:

0,2448 g Substanz ergaben 0,3388 g Ag Br + Ag Cl. Nach Überführung in Ag Cl = 0,2930 g Ag Cl, entsprechend 0,1935 g Ag Br und 0,1453 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_8 OBr Cl$:	
Br = 33,97 %	33,64 %
Cl = 15,07 „	14,68 „

Diorthochlorphenylglycoläther



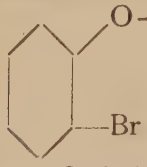
entstand gleichzeitig bei der Darstellung des β Bromäthylen-o-chlorphenyläthers. Er bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 103—104°. Diese sind leicht löslich in Äther, Petroläther, Ligroin, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,2142 g Substanz lieferten 0,2152 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{12} O_2 Cl_2$:	
Cl = 25,09 %	24,84 %.

β-Bromäthylenorthobromphenyläther.



Käufliches Orthobromphenol wurde durch wiederholte Fraktionierung gereinigt und von diesem

40 g mit 5,4 g Natrium, 200 ccm absolutem Alkohol und 80 g Äthylenbromid vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Auch hier wurde analog der Herstellung des β Bromäthylenphenyläthers die doppelte Menge Äthylenbromid angewendet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung des unzersetzten Orthobromphenol mit Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt wurde bei 16 mm Druck bei 160—162° gefunden.

Der β Bromäthylenorthobromphenyläther ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

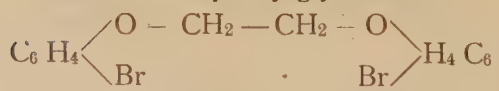
Bei obiger Reaktion hatte sich auch ein Nebenprodukt gebildet, welches bei weitem höher siedete und im Destillationskolben zurückblieb.

Analyse:

0,2026 g Substanz lieferten 0,2741 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_8 OBr_2$:	
Br = 57,14 %	57,55 %.

Diorthobromphenylglycoläther.



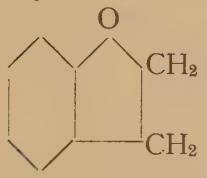
Der nach Gewinnung des Orthobromphenyl-β bromäthylenäthers zurückbleibende Kolbeninhalt wurde mit Petroläther und Tierkohle gekocht und zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich bald feine weisse Nadeln ab vom Schmelzpunkt 110—111°. Dieselben sind sehr leicht in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther löslich.

Analyse:

0,1612 g Substanz gaben 0,1624 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{12} O_2 Br_2$:	
Br = 43,01 %	42,87 %.

Hydrocumaron.



Der β Bromäthylenorthobromphenyläther (15 g) wurde mit wasser- und alkoholfreiem Äther und 3 g Natrium in Drahtform vierundzwanzig Stunden am Rückflusskühler sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit trat eine schwache Reaktion ein, das Natrium färbte sich blau und fiel allmählich zusammen. Die ätherische Flüssigkeit wurde abfiltriert und der Rückstand wiederholt mit Äther ausgewaschen. Da dieser Ätherauszug einen starken Kresolgeruch zeigte, wurde er mit Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach vorsichtiger Entfernung des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher der Destillation unterworfen wurde. Bei 188 - 190° ging ein stark riechendes Öl über, welches noch bromhaltig war, während die Hauptmenge bei weitem höher siedete und erstarrte. Das bei 188—190° siedende Öl wurde nochmals mit Natrium bei Gegenwart von wasserfreiem Äther behandelt und hierdurch die letzten Reste von Brom entfernt Das jetzt erhaltene, wie oben isolierte Produkt war halogenfrei, siedete bei 188—190° und zeigte deutlich die von Alexander[1]

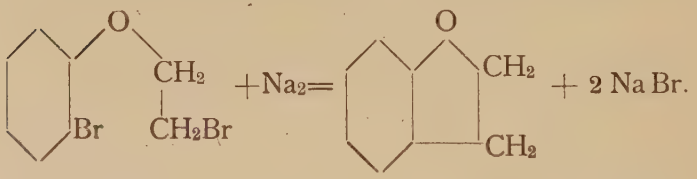
1) Ber. XXV, 2409 (1892).

einerseits, von Stoermer und Kahlert[1] andererseits beobachteten Reaktionen.

Ein Tropfen des Öls färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid dunkelorangerot.

Schüttelt man eine Spur des Hydrocumarons mit Wasser an, fügt einen Tropfen $FeCl_3$ hinzu und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsfläche eine schöne violette Zone. Auch der Geruch war sehr charakteristisch und mit dem aus Cumaron hergestellten Hydrocumaron identisch.

Der chemische Vorgang war demnach folgender:



Das spez. Gewicht wurde bei $19^0 = 1{,}0571$ gefunden, der Brechungsindex $n^{(D)}$ ist bei $19^0 = 1{,}5420$. Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion nach der Formel $\mathfrak{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ zu 35,64, während $C_8 H_8 O$ 35,23 verlangt. Den Berechnungen sind die im Richter org. Teil I pag. 66 verzeichneten Mittelwerte der Atomrefraktionen zu Grunde gelegt.

Die Ausbeute betrug 10 %.

Analyse:

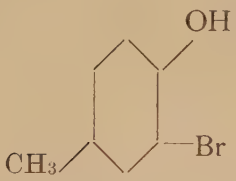
0,1158 g Substanz lieferten 0,0674 g H_2O und 0,3388 g CO_2.

Berechnet: für $C_8 H_8 O$:	Gefunden.
C = 80,0 %	79,79 %
H = 6,66 „	6,51 „

1) Ber. XXXIV, 1811 (1901); XXXV, 1632 (1902).

Das gleiche Hydrocumaron wurde auch aus dem β Bromäthylenorthochlorphenyläther erhalten, jedoch waren die Ausbeuten bei weitem geringer, da das Chlor weniger reaktionsfähig zu sein scheint als Brom. Da Geruch, Reaktionen und Siedepunkt mit dem aus dem β Bromäthylenorthobromphenyläther hergestellten Hydrocumaron übereinstimmten, so dürfte es mit diesem identisch sein.

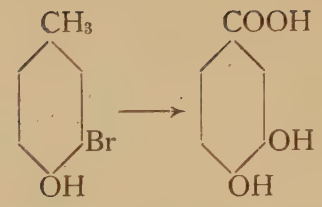
Ortho-Bromparakresol.



In der Litteratur sind zwei scheinbar verschiedene Bromparakresole aufgeführt. Das eine von G. Vogt und Henninger[1] durch Bromierung von Parakresol in Chloroformlösung erhaltene soll den Schmelzpunkt 17—18° und den Siedepunkt 218 bis 220° zeigen. Das andere haben C. Schall und Chr. Dralle[2] aus trocknem Parakresolnatrium suspendiert in getrocknetem Schwefelkohlenstoff und frisch destilliertem Brom hergestellt. Der Siedepunkt dieses Kresols wird bei 213—214° angegeben. Für letzteres nehmen die Autoren die Orthostellung des Broms in Anspruch, indem dieselben für das Orthochlor- resp. Orthojodphenol die Orthostellung der Halogene durch Überführung in die Protokatechusäure bewiesen.

---

1) Ber. XV, 1081 (1882).
2) Ber. XVII, 2530 (1884).



Zur Vergleichung wurde das Bromparakresol nach beiden Methoden hergestellt.

I. Bromparakresol Sdp. 218—220°.

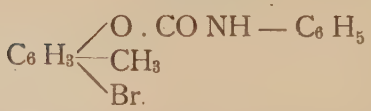
Auf 40 g Parakresol, welches in Chloroform gelöst war, wurden 60 g Brom genommen und unter Kühlung allmählich zugefügt. Das Chloroform wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther langsam abdestilliert und das zurückbleibende Öl wiederholt fraktioniert destilliert. Das gebildete Bromparakresol siedete bei 218—220°, es gelang jedoch nicht, dasselbe zu krystallisieren trotz Anwendung von Kältemischungen.

Analyse:

0,2554 g Substanz ergaben 0,2562 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7 H_7 OBr$:	
Br = 42,78 %	42,69 %

Urethan.



Äquimolekulare Mengen Phenylisocyanat und Bromparakresol wurden im zugeschmolzenen Röhrchen sechs Stunden auf 120° erhitzt. Der krystallinische

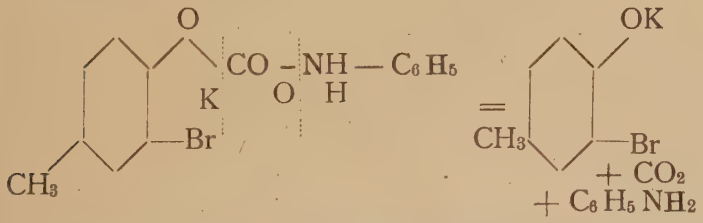
Inhalt wurde mit wenig Ligroin zur Entfernung des unzersetzten Phenylisocyanates gewaschen und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Das Urethan ist in Alkohol, Äther leicht löslich, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpunkt 135°.

Analyse:

0,1909 g Substanz gaben 0,1160 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden;
für $C_{14}H_{12}O_2BrN$:	
Br = 26,12 %	25,86 %.

Die Zersetzung des Urethans des bei 218 bis 210° siedenden Bromparakresols wurde durch Erhitzen des Urethans mit Kalilauge nach folgender Gleichung bewirkt:



Das alkalische Zersetzungsprodukt wurde mit Äther gereinigt, dann mit Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach mehrmaligem Fraktionieren den Siedepunkt 213—214° zeigte. Demnach scheint der höhere Siedepunkt des Ausgangsmaterials auf einen geringen Gehalt an Verunreinigungen zurückzuführen zu sein, während die Hauptmenge aus Orthoverbindung bestand, welche über das Urethan in reinem Zustande erhalten wurde.

II. Bromparakresol. Siedep. 213—214°.

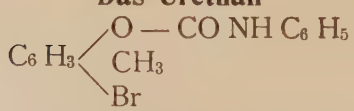
Nach der Vorschrift von C. Schall und Chr. Dralle[1] wurde zuerst der Schwefelkohlenstoff gereinigt, über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Das erforderliche Brom musste über Chlorcalcium getrocknet und gleichfalls destilliert werden. Das Parakresol wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge metallischem Natrium versetzt und dann im Wasserstoffstrom bis zur Trockne eingedampft. Hierbei stieg die Temperatur auf 300°. Nach Erledigung dieser Vorarbeiten ging die Bromierung sehr gut; den Angaben entsprechend wurde ein Überschuss von Brom angewendet und Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen. Nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes hinterblieb eine braune Masse, welche bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation ein Öl lieferte, welches ausgeäthert und isoliert wurde. Dieses Öl, zur Reinigung vom Parakresol mit Schwefelsäure bei 40—50° digeriert, siedete bei wiederholter Destillation bei 213—214°

Analyse:

0,2664 g Substanz ergaben 0,2674 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für C_7H_7OBr:	
Br = 42,78 %	42,72 %.

Das Urethan



des bei 213—214° siedenden Bromparakresols wurde erhalten durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Phenylisocyanat und Bromparakresol auf

1) Ber. XVI, 1897 (1883); XVII, 2530 (1884).

105°. Es bildet gleichfalls feine weisse Nadeln und ist in Ligroin schwer löslich, leichter in Alkohol, Äther, Benzol, in Wasser unlöslich.

Der Schmelzpunkt (135°) ist der gleiche wie bei dem aus Bromparakresol vom Siedepunkte 218—220° hergestellten Urethan.

Analyse:

0,1970 g Substanz gaben 0,1214 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{12} O_2 BrN$:	
Br = 26,12 %	26,22 %.

Vor kurzer Zeit hat Zincke[1] eine grössere Arbeit über gebromte Phenole veröffentlicht. Derselbe hat das Bromparakresol durch Bromierung von Parakresol in Chloroformlösung erhalten mit dem Siedepunkt 218—220°.

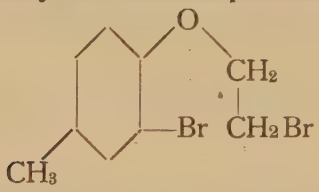
Zincke nimmt an, dass das von E. Schall und Chr. Dralle[2] aus Parakresolnatrium hergestellte Produkt, welches bei 213—214° siedet, ebenfalls nur Orthobromparakresol sei. Die völlige Übereinstimmung der Urethane beider Bromparakresole (Siedep. 213—214° und 218—220°) und die Möglichkeit, aus dem Urethan des höher siedenden Kresols das niedriger siedende zu erhalten, berechtigen mich zu der Annahme, dass das bei 213 bis 214° siedende das chemisch reinere ist.

Die Möglichkeit, dass das bei 213—214° siedende Präparat reines Parakresol enthalte, schliesse ich aus, da erstens bei der Bromierung ein grosser Überschuss (ca. 13 %) von Brom angewendet wird und zweitens eventl. vorhandenes unzersetztes Parakresol durch Digestion mit Schwefelsäure als Sulfosäure entfernt wird.

---

1) Ann. 320, 302 (1902).
2) Ber. XVII, 2530 (1884).

β-Bromäthylenorthobromparakresyläther.



Die Darstellung geschah nach der beim β Bromäthylenorthobromphenyläther angegebenen Methode aus dem Ortho Bromparakresol.

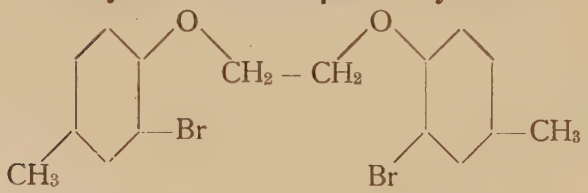
Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 15 mm Druck bei 172° bis 173° siedet.

Die Analyse ergab:

0,2704 g Substanz = 0,3442 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9 H_{10} OBr_2$:	
Br = 54,42 %	54,17 %.

Äthylendiorthobromparakresyläther.



Das Nebenprodukt des obigen β Bromäthylenorthobromparakresyläthers bildet feine weisse Nadeln, aus Benzol umkrystallisiert.

Schmelpunkt 156°.

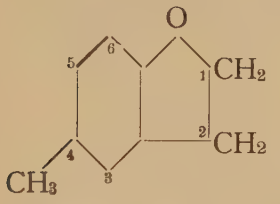
Leicht löslich in Benzol, Äther, schwer in Petroläther, in Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht löslich.

Analyse:

0,1416 g Substanz gaben 0,1332 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{16}O_2Br_2$:	
$Br = 40{,}00\ \%$	$39{,}97\ \%$.

4-Methylhydrocumaron.



Je 10 g β Bromäthylenorthobromparakresyläther wurden mit 1,6 g Natriumdraht und ungefähr 10 ccm wasser- und alkoholfreiem Äther achtundvierzig Stunden bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite gestellt. Auch hier machte sich der Anfang der Reaktion durch Blaufärbung des Natriums und allmählichen Zerfall bemerkbar. Die ätherische Flüssigkeit wurde vom Bromnatrium abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit Äther ausgewaschen. Wie beim Hydrocumaron wurde diese Ätherlösung mit Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther vorsichtig abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Bei ca. 210° ging ein stark aromatisch riechendes Öl über, während der im Kolben verbleibende Rückstand erstarrte. Da das Öl beim Erhitzen am Kupferdraht noch deutlich Bromreaktion zeigte, wurde es nach obiger Methode nochmals über Natrium ungefähr acht Tage stehen gelassen und dann, wie früher ausgeführt, mit Natronlauge gewaschen und durch Fraktionieren gereinigt. Es siedet dann bei 210—211° und zeigt einen eigentümlichen, stark anhaftenden pfeffermünzähnlichen Geruch. Die Ausbeute ergab 14 %.

Die Reaktionen waren die gleichen wie beim Hydrocumaron; mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung in dunkelorangerot überging. Mit Wasser und einem Tropfen Eisenchlorid geschüttelt, entsteht beim Unterschichten von konz. Schwefelsäure eine violette Zone. Das spez. Gewicht wurde zu 1,042 bei 19° gefunden, der Brechungsindex $n^{(D)}$ ist 1,5385 bei 19°. Bei einem Molekulargewicht von 134 ergiebt sich hieraus die Molekularrefraktion zu . . . . . 40,25.

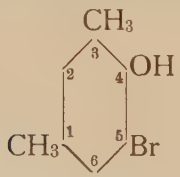
Berechnet für $C_9H_{10}O|_{=3}$ = 39,83.

Analyse:

0,1146 g Substanz lieferten 0,0740 g H_2O und 0,3376 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{10}O$:	
C = 80,59 %	80,34 %
H = 7,46 „	7,23 „

Orthobrommetaxylenol.

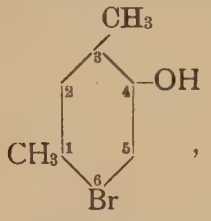


Ein bromiertes asymmetrisches m-Xylenol wurde zuerst von Jacobsen[1] hergestellt durch Bromierung des a. m-Xylenols in essigsaurer Lösung. Es soll eine farblose, ölige, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit sein.

---

1) Ber. XI, 25 (1878).

Ferner berichten Noelting,[1] Braun und Thesmar über ein aus o-Brom a. m-Xylidin durch Diazotierung und Zersetzung des Diazokörpers erhaltenes Bromxylenol. Dieses wird als ein aus nadelförmigen Krystallen bestehender Körper vom Schmelzpunkt 72° beschrieben. Letztere Mitteilung[2] beruht auf einem Irrtum, wie eine Anfrage bei Herrn Professor Noelting[2] ergab. Seitens der Herren Braun und Thesmar war nur das 1, 3, 4 6-Bromxylenol

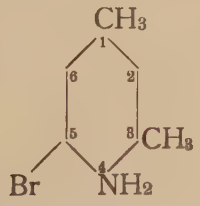


,

nicht das 1, 3, 4, 5 Bromxylenol untersucht worden.

Der zunächst noch unaufgeklärte Unterschied in den physikalischen Eigenschaften beider Bromxylenole veranlasste mich, diese Körper nach beiden Methoden herzustellen und miteinander zu vergleichen.

Zunächst bromierte ich a-Metaxylenol und stellte das Urethan des Bromkörpers dar; sodann bereitete ich mir das Brommetaxylidin nach Noelting,[3] Braun und Thesmar, das nach deren Untersuchung sowie nach der gleich zu erwähnenden Arbeit von Fischer und Windaus die Konstitution



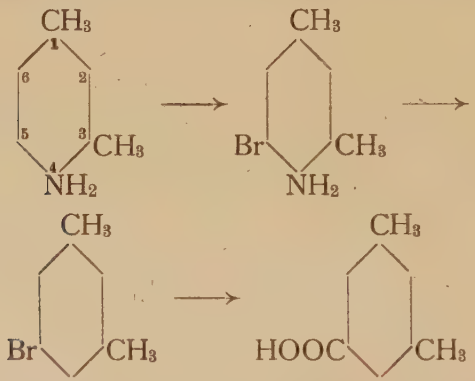
besitzt und ver-

1) Ber. XXXIV, 2256 (1901).
2) Ber. XXXVI, 656 (1903).
3) Ber. XXXIV, 2256 (1901).

glich das hieraus zu erhaltende Phenol mit dem direkten Bromprodukt aus as. Xylenol.

Beide Bromxylenole hatten gleiche Siedepunkte, gleiche Schmelzpunkte (5—6°), auch die von ihnen hergestellten Urethane waren identisch.

E. Fischer und A. Windaus[1] haben das as. Metaxylidin in salzsaurer Lösung bromiert, das Bromprodukt diazotiert und durch Kochen mit Alkohol das Bromxylol gewonnen. In diesem hat Fischer dann durch Überführung in Mesitylensäure die Stellung des Broms bewiesen. Folgende Gleichungen mögen zur Erklärung des Konstitutionsbeweises dienen:



Hieraus ergibt sich die Stellung des Broms im Bromxylidin und dem daraus erhaltenen Bromxylenol. Da nun das direkt bromierte Xylenol mit dem aus Bromxylidin gewonnenen völlig übereinstimmt, so ist erwiesen, dass das Brom bei Bromierung des asym. Metaxylenols in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt.

I. **Orthobromxylenol** aus Xylenol

30 g as. Metaxylenol wurden in 120 g Eisessig gelöst und allmählich unter tüchtigem Umschütteln

1 Ber. XXXIII, 1971—1973 (1900)

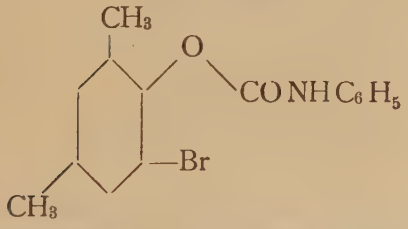
bei guter Kühlung mit 40 g Brom versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das gebildete Bromxylenol durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und ausgeäthert. Nach dem Auswaschen des Äthers mit Natriumcarbonatlösung wurde derselbe abdestilliert. Das zurückbleibende Öl zeigte nach mehrmaligem Destillieren den Siedepunkt 228° bis 230°. Im Kältegemisch erstarrte das schwach gelb gefärbte, unangenehm durchdringend riechende Öl und schmolz dann bei 4—5°.

Analyse:

0,2246 g Substanz ergaben 0,2093 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_9 OBr$:	
Br = 39,8 %	39,66 %.

Das Urethan



durch sechsstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylcyanat mit Orthobromxylenol auf 120° erhalten, bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, zarte, federartige Krystalle vom Schmelzpunkt 138—139°. Es ist in Benzol, Alkohol, Eisessig, Äther leicht löslich, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,2442 g Substanz ergaben 0,1440 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{14} O_2 BrN$:	
Br = 24,97 %	25,09 %.

II. Orthobrommetaxylenol aus Bromxylidin.

20 g des nach der Vorschrift von Noelting, Braun und Thesmar[1] gewonnenen Bromxylidins wurden in 100 g Wasser unter Zugabe einer Mischung aus 19,6 g Schwefelsäure und 50 g Wasser gelöst und allmählich mit 6,9 g Natriumnitrit in 35 g Wasser zersetzt. Hierbei wurde stark gekühlt, so dass die Temperatur nie über + 5° stieg.

Die Beendigung der Diazotierung machte sich an der Färbung des Jodkalistärkepapieres erkenntlich.

Diese Lösung der Diazoverbindung wurde zur Zersetzung längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und das gebildete Phenol mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende, unangenehm riechende Öl wurde ausgeäthert und der Äther mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfung des Äthers hinterblieb ein Öl, welches bei 228--230° siedete. In einer Kältemischung erstarrte es. Da es bei 4—5° schmilzt, ist das Bromxylenol unter gewöhnlichen Verhältnissen flüssig. Es riecht unangenehm durchdringend und anhaftend und gleicht in Allen dem aus Xylenol hergestellten Bromxylenol.

Analyse:

0,2986 g Substanz gaben 0,2784 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,8 %	39,68 %.

Das Urethan erhält man durch Erhitzen von 1 g Phenylcyanat mit 1,7 g Bromxylenol auf 120° während sechs Stunden. Es ist identisch mit dem aus dem direkt bereiteten Xylenol hergestellten und schmilzt bei 138—139°. Es bildet federartige weisse Krystalle, die ebenfalls leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwerer in Ligroin löslich sind. In Wasser ist es unlöslich.

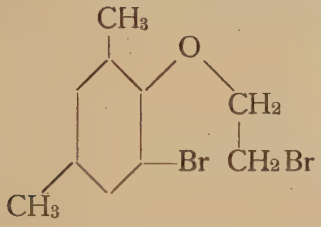
1) Ber. XXXIV, 2256 (1901).

Analyse:

0,2212 g Substanz ergaben 0,1295 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 24,97 %	24,91 %.

β-Bromäthylenorthobrommetaxylenyläther.



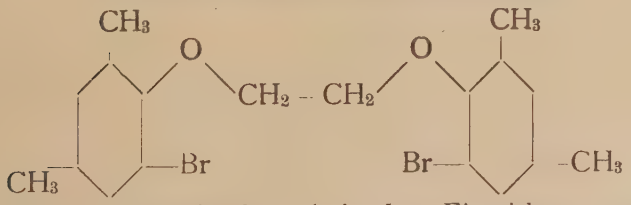
Dieser Äther entstand bei fünfstündigem Kochen von Orthobromxylenol mit Natrium und Äthylenbromid in alkoholischer Lösung nach der beim β Bromäthylenorthobromphenyläther näher beschriebenen Weise. Ausbeute bis 47 %. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 13 mm Druck bei 172—173° siedet.

Analyse:

0,1734 g Substanz ergaben 0,2106 g Ag Br.

Berechnet; für $C_{10}H_{12}OBr_2$:	Gefunden:
Br = 51,94 %	51,68 %.

Äthylendiorthobrommetaxylenyläther



bildete sich nebenher bei der Einwirkung von Orthobrommetaxylenolnatrium auf Äthylenbromid.

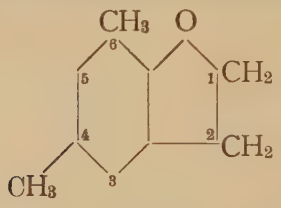
Feine weisse Nadeln aus Petroläther, leicht löslich in Äther, schwerer in Petroläther, Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 100°.

Die Analyse ergab:

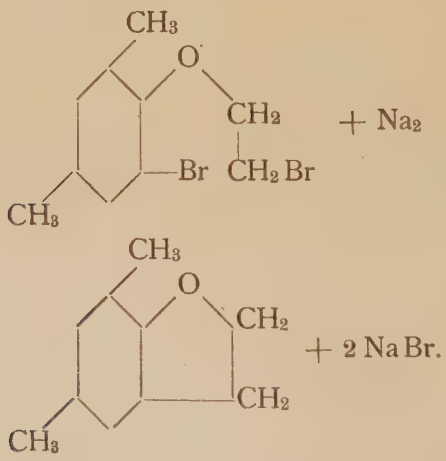
0,1319 g Substanz = 0,1162 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18} H_{20} O_2 Br_2$:	
Br = 37,38 %	37,49 %.

4,6-Dimethylhydrocumaron.



Die Darstellung dieses Dimethylhydrocumarons geschah unter den gleichen Bedingungen, wie bei den früheren Hydrocumaronen. Auch hier bewirkte das Natrium eine Ringbildung wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Ganz bromfrei erhält man dieses Hydrocumaron durch achttägiges Einwirken von Natriumdraht auf das gereinigte und isolierte Produkt. Ausbeute 22 %.

Das Dimethylhydrocumaron siedet bei 221° und hat einen durchdringenden aromatischen Geruch; derselbe ist etwas angenehmer als der eigentümliche Geruch des Hydrocumarons.

Die Hydrocumaronreaktionen zeigen sich auch bei diesem Körper, z. B. die Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure und die dunkelorangerote Farbe nach Zusatz von Eisenchlorid. Auch die violette Zone trat auf beim Schichten von konzentrieter Schwefelsäure unter eine mit einer Spur Eisenchlorid angeschüttelten wässerigen Lösung des Dimethylhydrocumarons.

Das spez. Gewicht wurde bei $19^0 = 1{,}029$ gefunden, der Berechnungsindex $n^{(D)}$ ist bei 19^0 gleich 1,5340. Bei dem Molekulargewicht 148 ergiebt sich hieraus die Molekularrefraktion zu 44,71, während $C_{10} H_{12} O|_{=3}$ 44,43 verlangt.

Analyse.

0,1164 g Substanz ergaben 0,0839 g H_2O und 0,3462 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10} H_{12} O$:	
C = 81,08 %	81,11 %
H = 8,11 „	8,06 „

Phenoxyläthylacetessigester.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 CH (COOC_2 H_5) COCH_3$.

Zur Darstellung wurden 1,2 g Natrium in 6,6 g Acetessigester und ca. 7 g absolut. Alkohol unter Abkühlung gelöst, 10 g β Bromäthylenphenyläther zugefügt und die Lösung ohne Erwärmung mehrere Tage stehen gelassen. Die gewünschte Reaktion trat nicht ein. Bei den folgenden Versuchen wurde die Mischung auf dem Sandbade, Wasserbade und im Ölbade bei verschiedenen Temperaturen und einer Zeitdauer von zwölf bis sechsunddreissig Stunden erhitzt. Die besten Ausbeuten wurden erhalten bei Anwendung von höchstens 10 g β Bromäthylenphenyläther und Erwärmung im Ölbade auf 100—105° während einer Dauer von vierundzwanzig bis sechsundzwanzig Stunden. Bei der Umsetzung hatte sich reichlich Bromnatrium ausgeschieden, die Flüssigkeit reagierte schwach alkalisch und roch nach Essigester. Demnach war während der lang dauernden Reaktion ein Teil des Acetessigesters zersetzt worden. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert, nach dem Abkühlen der Rückstand mit wenig Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und vierundzwanzig Stunden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Alsdann wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl wiederholt im Vakuum fraktioniert. Der entstandene Ester bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 8 mm Druck bei 172° bis 176° siedet.

Ausbeuten betrugen 50 bis 55 % der Theorie.

Analyse.

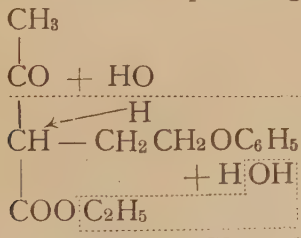
0,1537 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3794 g CO_2 und 0,1009 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{18}O_4$:	
C = 67,2 %	67,32 %
H = 7,2 „	7,34 „

Spaltung des Phenoxäthylacetessigesters.

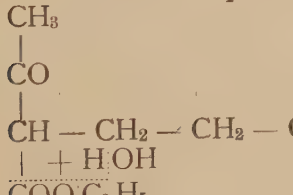
Nach den Angaben von Wislicenus[1] lassen sich substituierte Acetessigester nach zwei Richtungen spalten und zwar je nach der Wahl der Agentien in Keton oder Säure. Für den Phenoxäthylacetessigester zeigten die Versuche, dass bei Anwendung von höchst konzentriertem Alkali fast ausschliesslich die entsprechende Säure, bei stark verdünntem Alkali dagegen quantitativ das Keton gebildet wurde. Diese Spaltungen mögen folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. Säurespaltung.



$$CH_3.COOH + COOH-CH_2-CH_2CH_2OC_6H_5 + C_2H_5OH.$$

II. Ketonspaltung.



$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-OC_6H_5 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

1) Ann. 190, 271 (1878).

γ-Phenoxybuttersäure.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 CH_2 COOH$.

5 g Phenoxäthylacetessigester wurden mit einem Brei aus 10 g festem Kali und 5 g Alkohol versetzt und sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit filtriert zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Ketons. Die durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällte γ Phenoxybuttersäure zeigte nach häufigem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 64°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden Harworth, Perkin jr.[1] für ihre aus γ Phenoxäthylmalonsäure durch Erhitzen erhaltene γ Phenoxybuttersäure.

Die Ausbeute war fast quantitativ, ein Beweis dafür, dass die Bildung von Keton sehr gering war.

γ-Phenoxypropylmethylketon.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 CH_2 CO CH_3$.

Durch fünfstündiges Kochen des Phenoxyäthylacetessigesters mit einem geringen Überschuss von Kalihydrat in 1 % Lösung erhält man leicht das bisher unbekannte Phenoxypropylmetylketon. Dasselbe lässt sich durch Wasserdampfdestillation ganz rein isolieren, während die gleichzeitig entstandene γ Phenoxybuttersäure im Kolben zurückbleibt. Aus diesem Rückstande wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine geringe Menge der Buttersäure abgeschieden, hauptsächlich hatte sich jedoch bei der Spaltung das Keton gebildet und zwar 86 %, von der γ Phenoxybuttersäure 3,3 %. Das Keton bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 51° und Siedepunkt 270—271°. Es

1) Ber. XXIX, Ref. 286 (1896).

ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1851 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5022 g CO_2 und 0,1307 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{14}O_2$:	
C = 74,2 %	74,00 %
H = 7,8 „	7,84 „

Zur Charakterisierung des Phenoxypropylmetylketons wurden einige Derivate dargestellt.

Das Oxim

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=N.OH$$

wird erhalten, indem man 1 Mol. bezw. 2 g Phenoxypropylmetylketon in ca. 15 g absol. Alkohol auflöst und dieser mit Eis gekühlten Lösung allmählich gleichfalls gekühlte Lösungen von einerseits 3 Mol. bezw. 2,4 g salzs. Hydroxylamin in 5 g Wasser, andrerseits 9 Mol. = 7 g Kaliumhydroxyd in 7 g Wasser nach einander zufügt. Dieses Gemisch wird dann 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, von dem bei der Reaktion entstandenen Chlorkalium abfiltriert und in ca. 100 g Wasser gegossen. Hierdurch wird das noch unzersetzte Keton ausgefällt. Nach erfolgter Filtration wird das Filtrat, welches das Oxim als Kaliumsalz gelöst enthält, mit verdünnter Essigsäure angesäuert und das sich ausscheidende Oxim gesammelt. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet das Oxim weisse krystallinische Massen vom Schmelzpunkt 74°.

Ausbeute fast quantitativ.

Analyse.

0,1006 g Substanz ergaben bei 762 mm Barometerstand und 12° C 6,1 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 7,21 % N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{15} O_2 N$:	
$N = 7{,}25$ %	7,21 %.

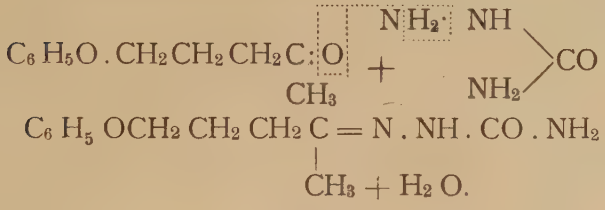
Das Hydrazon

$$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 CH_2 C = N . NHC_6 H_5$$
$$\quad\quad\quad

Diese Lösungen wurden vereinigt und dann 1 g Keton und Alkohol und Wasser bis zur Lösung zugefügt. Diese Mischung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, welche gesammelt, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Schmelzpunkt 144°.

Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2C(CH_3):O + NH_2.NH.CO.NH_2$$

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2C(CH_3)=N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

Analyse.

0,1186 g Substanz lieferten 17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 760 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 17,78 % N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{17}O_2N_3$:	
$N = 17{,}87$ %	17,78 %.

Die Bisulfitverbindung.

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2C(OH)(SO_3Na)CH_3.$$

Das Phenoxypropylmethylketon wurde in wenig Äther gelöst und mit 40 % Natriumbisulfitlösung ungefähr sechs Stunden geschüttelt. Die entstandene Bisulfitverbindung wurde auf dem Filter gesammelt und mit eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Diese Verbindung ist leicht zersetzlich, schon beim Kochen mit Wasser, noch leichter mit Alkalien und Säuren, zerfällt es in Keton und schweflige Säure.

Analyse.

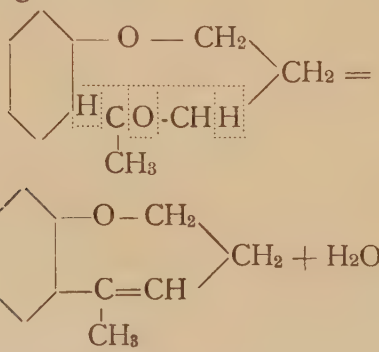
0,2258 g Substanz gaben 0,1902 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_5SNa$:	
$S = 11{,}35\ \%$	$11{,}56\ \%$.

Versuche, das γ-Phenoxypropylmethylketon durch Abspaltung von Wasser in ringförmige Verbindungen überzuführen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, erhielt R. Stoermer und Claass[1] aus dem Phenoxymethyläthylketon durch Wasserabspaltung das 2 Äthylcumaron.

Bei dem γ Phenoxypropylmethylketon war demnach die Möglichkeit vorhanden, auf gleiche Weise zu einer heptacarbozyclischen Verbindung zu gelangen. Die Kondensation hätte nach folgender Formel erfolgen müssen:



Um die Bildung eines Ringes zu erreichen, wurden folgende Methoden angewendet:

1 g Keton wurde mit 3 g Chlorzink und 10 g Eisessig längere Zeit aut dem Wasserbade erhitzt.

1) M. Claass, Inaug.-Diss. Rostock, 1902 p. 70.

Der schwach braun gefärbte Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destilliert.

Im Destillat konnte nur das schwer flüchtige unveränderte Keton durch den Schmelzpunkt 51° nachgewiesen werden.

Versuche mit Phosphorsäureanhydrid und entwässerter Oxalsäure blieben gleichfalls erfolglos. Eine Spur eines neuen Körpers wurde durch Erwärmung von 4 g Keton mit 12 g Chlorzink und ca. 1,5 g Eisessig erhalten.

Das mit Hilfe von Wasserdampf erhaltene Destillat zeigte einen pfeffermünzartigen Geruch und schied beim Erkalten kleine federförmige Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 95–96° zeigten.

Trotz wiederholter erneuerter Versuche unter den gleichen Bedingungen ist es jedoch nicht gelungen, diesen Körper in genügenden Mengen rein zu erhalten, zumal das unzersetzte Keton ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

δ-Phenoxyamylamin.

$C_6 H_5 OCH_2 CH_2 CH_2 CH (NH_2) CH_3$.

Dieses Amin erhält man aus dem Oxim des Phenoxypropylmethylketons durch Reduktion mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. Dementsprechend wurden 10 g Oxim, in 40 ccm absol. Alkohol gelöst, auf 50° bis 60° erwärmt, mit Eisessig angesäuert und 300 g 2½ %iges Natriumamalgam in kleinen Portionen zugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit musste durch stetes Zufügen von Eisessig sauer gehalten werden. Es empfiehlt sich, zur Verbesserung der Ausbeuten diese Reduktion in einer Stöpselflasche vorzunehmen und beim tüchtigen Umschütteln den Stopfen fest zu schliessen. Beim

Öffnen der Flasche muss Vorsicht beobachtet werden, da in derselben oft Druck vorhanden ist. Sobald alles Natriumamalgam verbraucht war, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und das sich abscheidende unzersetzte Oxim abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der getrocknete Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Das Amin siedet bei 14 mm Druck bei 141 bis 142°, es besitzt einen starken aminartigen Geruch, ist schwach gelb gefärbt und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an unter Bildung gelber Krusten. Die Ausbeute betrug ca. 40 %.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2584 g Substanz lieferten bei 19° C. und 761 mm Barometerstand 17,8 ccm feuchten Stickstoff.

0,1204 g Substanz gaben 0,1042 g H_2O und 0,3246 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,74 %	73,52 %
H = 9, 5 „	9,68 „
N = 7,82 „	7,93 „

Salzsaures Salz des δ-Phenoxyamylamins.

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3 \cdot HCl.$$

Leitet man in die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des obigen Amins trocknes Salzsäuregas ein, so scheidet sich bald ein weisser Krystallbrei ab, welcher aus dem salzsauren Salz des Phenoxylamylamins besteht. Diese Krystalle wurden abgesaugt, mit reinem Äther nachgewaschen und getrocknet. Das in dem

salzsauren Salze als HCl gebundene Chlor wurde nach der Volhard'schen Methode titriert.

0,3414 g Substanz verbrauchten 15,5 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitratlösung, entsprechend 0,5503 g Cl = 16,12 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{17}ON\,HCl$:	
Cl = 16,47 %	16,12 %.

Pikrat des δ-Phenoxyamylamins.

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2.\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}.CH_3\;C_6H_3N_3O_7$$

Die wässrige Lösung des salsauren Phenoxyamylamins mit Natriumpikratlösung versetzt, gab eine citronengelbe Emulsion, aus welcher sich bald nadelförmige Krystalle abschieden.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 143°.

Stickstoffbestimmung.

0,0978 g Substanz ergaben bei 20° C. und 751 mm Barometerstand 12 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,87 % N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{20}O_8N_4$:	
N = 13,72 %	13,87 %.

Platindoppelsalz.

$$\left(C_6H_5OCH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3\right)_2H_2PtCl_6.H_2O$$

Dies Salz scheidet sich beim Versetzen der heissen salzsauren Lösung des Phenoxyamylamins mit Platinchlorid in feinen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 207° unter Zersetzung

und Aufschäumen, bei 204° fängt es an, sich zu schwärzen.

Analyse.

0,0894 g Substanz verloren bei vierstündigem Erhitzen auf 105° 0,0022 g Wasser, entsprechend 2,46 %. Berechnet bei einem Molekül H_2O = 2,33 %.
Gefunden = 2,46 „

0,3125 g des bei 105° getrockneten Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen 0,0538 g Pt = 25,31 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{34}N_2O_2H_2PtCl_6$:	
Pt = 25,39 %	25,31 %.

δ-Chloramylaminchlorhydrat.

$$CH_2Cl . CH_2CH_2 . \underset{\displaystyle NH_2 . HCl}{\underset{|}{CH}} . CH_3$$

7 g des salzsauren δ Phenoxyamylamins wurden mit 30 ccm starker rauchender Salzsäure vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt.

Hierbei spaltet sich das Phenoxyamylamin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5O\,CH_2 . CH_2CH_2 . \underset{\displaystyle NH_2\,HCl}{\underset{|}{CH}} . CH_3 \;+\; H\,Cl \;=$$

$$C_6H_5OH + CH_2Cl . CH_2CH_2 . \underset{\displaystyle NH_2\,HCl}{\underset{|}{CH_2}}\,CH_3$$

Das Phenol hatte sich als braunes Öl abgeschieden und wurde durch wiederholtes Ausäthern möglichst entfernt. Dann wurde die stark saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Nach dem Trocknen im Exsikkator resultierte ein brauner Krystallbrei, der,

auf Tonplatten gestrichen, weisse Krystalle von δ Chloramylaminchlorhydrat lieferte.

Die Ausbeute beträgt 80 %.

Dieses Salz ist stark hygroskopisch, so dass es nur schwer in trocknem Zustande analysiert werden konnte. Das als Salzsäure gebundene Chlor wurde nach der Volhard'schen Methode massanalytisch bestimmt.

0,1426 g Substanz verbrauchten 9,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, entsprechend 22,65 % Cl.

Berechnet Cl als HCl vorhanden:

Cl = 22,46 %.

Platindoppelsalz.

$(C_5 H_{12} ClN)_2 H_2 Pt Cl_6$.

Orangegelbe Blättchen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; bei 220° fängt es an, sich zu zersetzen. Es krystallisiert wasserfrei.

0,1002 g Substanz verloren nicht an Gewicht beim Trocknen während einer Stunde bei 105°. Beim Erhitzen hinterblieben 0,0302 g Pt, entsprechend 30,13 %.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 29,86 %	30,13 %.

Goldsalz.

$C_5 H_{12} NCl H Au Cl_4$.

Durch Zusammengiessen von Chlorgoldlösung mit salzsaurer δ Chloramylaminlösung entsteht ein öliger, bald erstarrender Niederschlag. Aus Salzsäure umkrystallisiert, bildet es goldgelbe krystallinische Massen ohne Krystallwasser.

Schmelzpunkt 55°.

lassen, diese musste dann mit Benzolsulfochlorid ein in Alcali lösliches Sulfamid geben.

Das in Folgendem näher beschriebene Sulfamid löste sich jedoch nicht in Natronlauge und bewies hiermit das Vorhandensein eines sekundären Amins, des α Methylpyrrolidins.

Behandlung des α-Methylpyrrolidins mit Benzolsulfochlorid.

1,7 g Base wurden mit 3,7 g Benzolsulfochlorid und einer Lösung von 4,2 Kalihydroxyd in 12 g Wasser geschüttelt. Als die Ausscheidung eines Öls erfolgt war, wurde die Flüssigkeit erwärmt, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden war. Dann wurde das Öl mit Kalilauge geschüttelt, ausgeäthert und isoliert.

Die alkalische, ausgeätherte Flüssigkeit blieb auf Zusatz von Salzsäure klar; das bei obiger Reaktion gebildete Sulfamid war also in Kalilauge völlig unlöslich gewesen. Das Sulfamid war eine dickflüssige, gelbliche Flüssigkeit, welche nach einigen Monaten erstarrte und dann den Schmelzpunkt 33° zeigte.

Analyse.

0,2448 g Substanz gaben 0,5230 g CO_2 und 0,1472 g H_2O.

0,2606 g Substanz lieferten bei 20° C. und 761 mm Barometerstand 14 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 6,15 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,66 %	58,27 %
H = 6,66 „	6,72 „
N = 6,22 „	6,15 „

Aus diesem Sulfamide wurde das α Methylpyrrolidin auf folgende Weise wiedergewonnen:

4 g des Präparates wurden mit ca. 10 ccm rauchender Salzsäure fünf Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in einen Rundkolben gespült und mit Kalilauge alkalisch gemacht. Das freiwerdende α Methylpyrrolidin liess sich dann leicht mit Wasserdampf destillieren und aus dem Destillate durch Äther extrahieren. Zur Vermeidung von Verlusten wurde dieser Ätherauszug direkt mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt. Sogleich schied sich das Platindoppelsalz aus, welches äus Alkohol umkrystallisiert wurde und ebenfalls bei 199° unter Zersetzung und Aufschäumen schmolz. Es bildet orangefarbene Krystalle.

Analyse.

0,1164 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105° während einer Stunde keine Feuchtigkeit, beim Glühen hinterblieb 0,0390 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 33,62 %	33,5 %.